

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-212120

(43)Date of publication of application : 02.08.1994

(51)Int.Cl. C09D161/20
B05D 1/36
B05D 7/24
C09D125/14
// C09D133/00
C09D133/14

(21)Application number : 05-007907

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 20.01.1993

(72)Inventor : HOTTA KAZUHIKO
KATO TAKESHI
HARADA TOSHINAO

(54) THERMOSETTING COATING COMPOSITION AND FORMATION OF COATING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a coating film excellent in decorativeness and film properties such as scratch, acid and weather resistances without encountering problems in coating based on, e.g. the 2-coat 1-bake system by mixing a specified acrylic copolymer with a specified amino resin in a specified ratio, adding a colorant and/or a luster pigment to the mixture, applying the resulting mixture, and curing the wet film by heating.

CONSTITUTION: 40-90wt.% acrylic copolymer obtained by copolymerizing 3-40wt.% (meth)acrylic ester (AE) having an alicyclic or aromatic hydrocarbon group with 10-60wt.% hydroxylated AE of the formula: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$ (wherein R_1 is H or methyl; and R_2 is as defined in the specification), 2-60wt.% aromatic vinyl monomer (VM), 5-50wt.% AE having a 4 C or higher aliphatic hydrocarbon group, 0.3-10wt.% carboxylated VM, 2-40wt.% hydroxylated AE other than the above of the formula, and 0-50wt.% other VMs is mixed with 10-60wt.% amino resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3283940

[Date of registration] 01.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-212120

(43) 公開日 平成6年(1994)8月2日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
C09D161/20	PHK	8215-4J
B05D 1/36		B 8720-4D
7/24	302	P 8720-4D
C09D125/14	PFB	9166-4J
// C09D133/00	PGG	7921-4J

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-7907

(22) 出願日 平成5年(1993)1月20日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 堀田 一彦

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 加藤 武

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 原田 敏直

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 熱硬化被覆用組成物および被膜の形成方法

(57) 【要約】

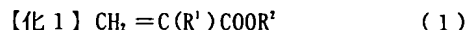
【目的】 美粧性および耐候性、耐擦傷性等の塗膜性能に優れた被覆が形成可能な熱硬化被覆用組成物を提供する。

【構成】 (A) (a) 脂環式炭化水素置換基または芳香族炭化水素置換基を有する (メタ) アクリル酸エステル、(b) 特定構造の水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル、(c) 芳香族ビニル単量体、(d) 脂肪族炭化水素置換基を有する (メタ) アクリル酸エステル、(e) カルボキシ基含有ビニル単量体、(f) 上記(b) 以外の水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル、および(g) 共重合可能な他のビニル単量体、を共重合して得られる特定の水酸基価および酸価を有し、 M_n が 2,000~30,000 のアクリル系共重合体 40~90 重量%、および (B) アミノ樹脂 10~60 重量% からなる熱硬化性被覆用組成物。

【特許請求の範囲】

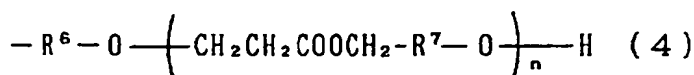
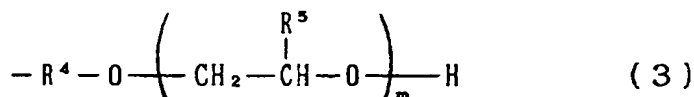
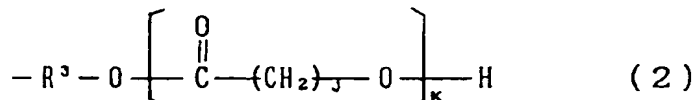
【請求項1】 (A) (a) 脂環式炭化水素置換基または芳香族炭化水素置換基を有する (メタ) アクリル酸エステル 3～40重量%、(b) 下記一般式(1)で表わされる水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル 10～60重量

%



(式中、R' は水素原子またはメチル基、R¹ は下記一般式(2)～(4)で表わされる基を表わす。)

【化2】



(式中、R³、R⁴、R⁵およびR⁷は炭素数が1～5の直鎖または分岐鎖状のアルキレン基、R⁵は水素原子またはメチル基、jは2～5の整数、kは1～7、mは2～10の整数、nは1～3の整数を表わす。)

(c) 芳香族ビニル単量体 2～60重量%、(d) 炭素数が4以上の直鎖または分岐鎖状の脂肪族炭化水素置換基を有する (メタ) アクリル酸エステル 5～50重量%、

(e) カルボキシル基含有ビニル単量体 0.3～10重量%、(f) 前記一般式(1)で表わされる化合物以外の水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル 2～40重量%、および(g) 上記(a)～(f)成分と共重合可能な他のビニル単量体 0～50重量%、を共重合して得られる水酸基価が50～200mgKOH/g、酸価が2～40mgKOH/g、重量平均分子量が2,000～30,000であるアクリル系共重合体 40～90重量%および

(B) アミノ樹脂 10～60重量%を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化性被覆用組成物。

【請求項2】 請求項1記載の熱硬化性被覆用組成物に着色剤および/または光輝剤を配合した組成物を被塗装物に塗布した後、加熱硬化させることを特徴とする被膜の形成方法。

【請求項3】 着色剤および/または光輝剤を配合したベースコート用組成物を被塗装物に塗布した後、請求項1記載の熱硬化性被覆用組成物をその上に重ねて塗布し、両組成物を同時に加熱硬化させることを特徴とする被膜の形成方法。

【請求項4】 着色剤および/または光輝剤を配合したベースコート用組成物を被塗装物に塗布し、次いでクリアーコート用塗料をその上に重ねて塗布し、加熱硬化させた後、請求項1記載の熱硬化性被覆用組成物を、得られた塗膜の上に塗布し、次いで加熱硬化させることを特徴とする被膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱硬化性被覆用組成物

に関し、より詳しくは高度な美粧性と耐候性、耐酸性等の塗膜性能の要求される、例えば自動車ボディーを塗装するのに好適な熱硬化性被覆用組成物および被膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高度の美粧性と塗膜性能の要求される塗装、例えば自動車ボディーの塗装においては、ボディー表面に電着塗装および中塗り塗装を行った後、その上に着色顔料やメタリック顔料等の光輝剤を含有したベースコート用塗料と上塗りのクリアーコート用塗料とをウェットオンウェット方式で重ね塗りし、両塗料を同時に加熱硬化させる、所謂2コート・1ベーク方式が一般に行われている。しかし、美粧性、塗膜性能の点で上で必ずしも十分なものではなかった。

【0003】 また、近年の自動車ボディー塗装の高度の美粧性、自動車洗車機の洗車ブラシによる擦り傷に代表される耐擦傷性の要求を満たす塗装方法として、特定組成のクリアーコートを2コート化する3コート・2ベーク方式が知られている (例えば特開平3-278868号公報)。しかし、この塗装方法で得られる塗膜では、耐酸性、耐候性等の性能が幾分低下するという問題があった。

【0004】

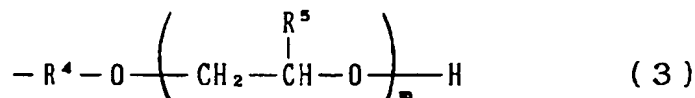
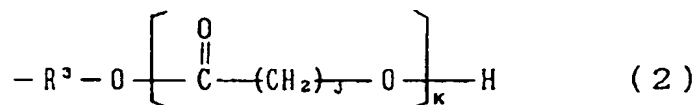
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の2コート・1ベーク方式および3コート・2ベーク方式の塗装における上記のような問題点を解消し、美粧性と耐擦傷性、耐酸性、耐候性等の塗膜性能に優れた塗膜の形成に用いる熱硬化被覆用組成物、およびこの熱硬化被覆用組成物を用いた塗膜の形成方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明の熱硬化被覆用組成物は、(A) (a) 脂環式炭化水素置換基または芳香族炭化水素置換基を有する (メタ) アクリル酸エステル 3～40重量%、(b) 下記一般式(1)で表わされる水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル 10～60重量

%

【0006】

【化3】 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$ (1)(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は下記一般式

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^5 は炭素数が1～5の直鎖または分岐鎖状のアルキレン基、 R^4 は水素原子またはメチル基、 j は2～5の整数、 k は1～7、 m は2～10の整数、 n は1～3の整数を表わす。)

(c) 芳香族ビニル単量体2～60重量%、(d) 炭素数が4以上の直鎖または分岐鎖状の脂肪族炭化水素置換基を有する(メタ)アクリル酸エステル5～50重量%、

(e) カルボキシル基含有ビニル単量体0.3～10重量%、(f) 前記一般式(1)で表わされる化合物以外の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル2～40重量%、および(g) 上記(a)～(f)成分と共重合可能な他のビニル単量体0～50重量%を共重合して得られる水酸基価が50～200mgKOH/g、酸価が2～40mgKOH/g、重量平均分子量が2,000～30,000であるアクリル系共重合体40～90重量%および

(B) アミノ樹脂10～60重量%を必須成分として含有することを特徴とする。

【0008】

【作用】本発明の熱硬化被覆用組成物に用いるアクリル系共重合体(A)は、前記の共重合成分(a)～(g) (ただし、単量体(g)の使用は任意)を特定比率で共重合させて得られる共重合体であって、50～200mgKOH/gの水酸基価と、2～40mgKOH/gの酸価とを有するものである。

【0009】この共重合体の水酸基価が50mgKOH/gより小さいと、得られる硬化被膜の架橋密度が低く、従って硬度や耐溶剤性が低いという問題を生ずる。また、水酸基価が200mgKOH/gより大きいと、得られる被覆用組成物に塗料固型分の低下や、硬化被膜の耐水性の低下という不都合を生ずる。更に、共重合体(A)の酸価が2mgKOH/gより小さいと、得られる硬化被膜の架橋密度が低く、硬度や耐溶剤性が低下するという不都合を生じ、40mgKOH/gを超えると耐水性が低下するので適当でない。

【0010】アクリル系共重合体(A)は共重合成分(a)～(g)により構成され、共重合成分(a)としては、脂環

(2)～(4)で表わされる基を表わす。)

【0007】

【化4】

式炭化水素置換基を有する(メタ)アクリル酸エステルまたは芳香族炭化水素置換基を有する(メタ)アクリル酸エステルが用いられる。ここでいう脂環式とは、単環構造、スピロ環構造のいずれでもよい。脂環式炭化水素置換基を有する(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘプチル(メタ)アクリレート、シクロオクチル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、エチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルアダマンチル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、芳香族炭化水素置換を有する(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、フェニル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、4-メチルフェニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。共重合成分(a)の使用量は3～40重量%である。使用量が3重量%未満のときは、得られる被覆組成物の美観性が不満足なものとなり、40重量%を超えると、得られる硬化被膜の脆さが過度に高くなり、耐候性が低下する。

【0011】共重合成分(b)は、一般式(1)で表わされる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルで、耐擦傷性を向上させる上で重要な成分であり、10～60重量%の範囲で用いられる。10重量%未満では耐擦傷性の向上が不十分であり、60重量%を超えると塗膜の硬度が低くなり耐水性も低下する。

【0012】共重合成分(b)の具体例としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレートへのε-カプロラクトン1モル付加物、2-ヒドロキシエチルメタクリレートへのγ-ブチロラクトン1モル付加物、2-ヒドロキシエチルアクリレートへのε-カプロラクトン2モル付加物、2-ヒドロキシエチルアクリレートへのε-

20

30

40

50

カプロラクトン3モル付加物、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートへのε-カプロラクトン2モル付加物等の、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルと有機ラクトン類の付加物; 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートへのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの開環付加物; 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートの2量体や3量体が挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。

【0013】共重合成分(c)として芳香族ビニル単量体が2~60重量%、好ましくは5~30重量%の量で用いられる。2重量%未満のときは、得られる硬化塗膜の美粧性が不満足なものになり、60重量%を超えると塗膜の耐候性が低位となる。芳香族ビニル単量体の具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン等が挙げられ、これらは2種以上を併用してもよく、中でもスチレン、α-メチルスチレンおよびビニルトルエンが好ましい。

【0014】共重合成分(d)として炭素数が4以上の直鎖または分岐鎖状の脂肪族炭化水素置換基を有する(メタ)アクリル酸エステルが5~50重量%の範囲で使用される。使用量が5重量%未満では得られる硬化塗膜の美粧性が不満足なものになり、50重量%を超えると得られる硬化塗膜の硬度が不十分なものになり、かつその耐溶剤性が不満足なものになる。共重合成分(d)の具体例としては、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。

【0015】共重合成分(e)として用いられるカルボキシル基含有ビニル単量体は、分子内に1個以上のカルボキシル基を含むものであり、具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチルなどが挙げられる。その使用量は0.3~10重量%の範囲であり、0.3重量%未満であると硬化被膜の架橋密度が低く、耐溶剤性が低位となり、10重量%を超えると、被膜の耐水性が低下する。より好ましい範囲は0.5~5重量%である。

【0016】共重合成分(f)は、共重合成分(b)として用いた前記一般式(1)で表わされる化合物とは別の水

酸基含有(メタ)アクリル酸エステルであり、2~40重量%の範囲で用いられる。その使用量が2重量%未満では硬化塗膜の架橋密度が低く、硬度、耐溶剤性が低下すると共に、耐候性が低下する。使用量が40重量%を超えると、硬化塗膜が脆くなり、可撓性が低下すると共に、耐水性が低下する。共重合成分(f)の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。

【0017】共重合成分(g)は、上記共重合成分(a)~(f)成分と共重合可能な他のビニル単量体であり、0~50重量%の範囲で用いられる。共重合成分(g)の量が50重量%を超えると、形成する塗膜の美粧性や、耐候性の低下を招くという不都合を生ずる。

【0018】共重合成分(g)としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレートなどの炭素数が5以下の炭化水素置換基を有する(メタ)アクリル酸エステル類; アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル類; 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類; N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等のN-アルコキシ置換アミド類; グリシジル(メタ)アクリレート、メタリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体類; ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のエチレン性不飽和塩基性単量体類等が挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。

【0019】本発明におけるベース塗料用アクリル系共重合体(A)の重合方法としては、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法等の公知の何れの重合法でもよいが、とりわけ溶液重合法による重合体であることが好ましい。溶液重合法による場合、有機溶剤および重合開始剤の存在下に、前記共重合成分(a)~(g)の混合物を共重合させる。有機溶剤としては、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、トルエン、キシレン等の通常用いられる有機溶剤が使用でき、また、重合開始剤もアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド等の通常用いられる重合開始剤が使用できる。また、必要に応じて2-メルカプトエタノール、n-オクチルメルカプタン等の連鎖移動剤を使用することができる。

【0020】アクリル系共重合体(A)の重量平均分子量は2,000~30,000である。重量平均分子量が2,000未満であると、耐候性や耐溶性性が低下し、重量平均分子量が30,000を超えると、美粧性、特に艶感が低下するので適当ではない。

【0021】アミノ樹脂(B)は、硬化剤として用いられる成分である。その具体例としては、アミノトリアジン、尿素、ジシアンジアミドまたはN、N-エチレン尿素のメチロール化物をシクロヘキサノールまたは炭素原子数が1~6のアルカノールでアルキルエーテル化したものが挙げられ、特にアミノトリアジンのメチロール化物をブチルエーテル化して得られるブチルエーテル化メラミン樹脂やメチルエーテル化して得られるメチルエーテル化メラミン樹脂等が好適である。

【0022】アミノ樹脂(B)の使用量は、10~60重量%の範囲である。10重量%未満では硬化塗膜の架橋密度が低く、硬度、耐溶性性等が不十分であり、60重量%を超えると硬化塗膜が脆くなり耐候性が低下するとともに、塗膜のメタリック感、光沢性が不満足なものとなり、物理的、化学的性能が全般に劣る。

【0023】本発明の被覆用組成物には、アミノ樹脂(B)に対する外部酸触媒を0.05~5重量%添加してもよい。この酸触媒としては、例えばパラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸およびこれらのアミン中和物が挙げられる。

【0024】本発明の被覆用組成物には、他の硬化剤としてブロックポリアイソシアネートを40重量%までの範囲で使用してもよい。40重量%を超えると硬化塗膜の硬度、耐溶性性が低下するため適当ではない。ブロックポリアイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)等の脂環族系イソシアネート類；キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート類；ポリアイソシアネートへのエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコール付加物；イソシアネート基と反応する官能基を有する低分子量のポリエステル樹脂または水等のポリアイソシアネートへの付加物またはビュレット体；ジイソシアネート同士の重合体；等の化合物のイソシアネート基を、低級1価アルコール、メチルエチルケトオキシム、アセト酢酸エステル等の公知のブロック剤でブロックしたもの等が挙げられる。

【0025】本発明の熱硬化性被覆用組成物は、未処理の被塗装物または中塗り塗装した被塗装物に対して、以下のような方法で塗装することができる。

【0026】第1の方法は、本発明の熱硬化性被覆用組

成物に着色剤および/または光輝剤を配合して塗料を調製し、これを被塗装物に塗布した後、加熱硬化させて被膜を形成する方法である。

【0027】第2の方法は、着色剤および/または光輝剤を配合したベースコート用塗料を下塗り塗料として用いて被塗装物に塗布した後、本発明の熱硬化性被覆用組成物をクリヤー塗料としてウェットオンウェット方式で塗り重ね、両塗料を同時に加熱硬化して被膜を形成する方法である。

【0028】第3の方法は、着色剤および/または光輝剤を配合したベースコート用塗料を下塗り塗料として用いて被塗装物に塗布した後、ウェットオンウェット方式で例えば特開平3-278868号公報に開示された2級水酸基を架橋座席として持つ熱硬化性アクリル樹脂とアミノ樹脂からなるクリヤーコート用塗料を塗り重ね、両塗料を同時に加熱硬化して被膜を形成した後、その上に本発明の熱硬化性被覆用組成物を塗装して加熱硬化させて被膜を形成する方法である。

【0029】以上において使用される着色剤としては、酸化チタン、カーボンブラック、キナクリドン、シアニブルー等が挙げられ、光輝剤としては、アルミニウムペースト、雲母、リン片状酸化鉄等が挙げられる。

【0030】本発明の熱硬化性被覆用組成物をクリヤーコート用塗料として使用する場合には、ベースコート用塗料を下塗り塗料として用いてウェットオンウェット方式で塗り重ねてもよいし、上述した3コート・2ベーク方式塗装のトップコート用のクリヤーコート塗料として用いてもよい。この場合のベースコート用塗料としては、公知のアクリル系共重合体樹脂をビヒクルとするものが好ましいが、アルキッド樹脂も使用できる。これらのビヒクルに揮発性有機溶剤、硬化剤、顔料、光輝剤および必要に応じてポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂等の添加剤、表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加したものがベースコート用塗料として使用できる。

【0031】また、本発明の熱硬化性被覆用組成物をクリヤーコート用塗料として使用する場合には、揮発性有機溶剤、表面調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、垂れ防止剤等の添加剤を配合して使用される。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、部および%は特に断りのない限り、全て重量基準による。

参考例1

<ベースコート用塗料に用いるアクリル系共重合体の合成>攪拌機、温度制御装置およびコンデンサーが配設された容器に、トルエン40部とn-ブタノール10部を仕込んだ。容器の内容物を攪拌しながら100℃まで温度を上昇させた。次いでこの溶剤混合物中に下記組成のモノマーおよび重合開始剤の混合物を4時間かけて滴下

し、更に過酸化ベンゾイルを 0. 3 部添加し、同温度で 2 時間攪拌しながら重合添加率を上昇させた後、トルエン 5 0 部を添加し重合を完了した。得られた共重合体の重量平均分子量は 60, 000 で、このアクリル系共重合体溶液（不揮発分濃度 5 0 %）を以下「アクリルワニス（D）」と称する。

スチレン 5 部
メタクリル酸 2 部
メチルメタクリレート 3 5 部
エチルアクリレート 4 6 部

2-ヒドロキシエチルアクリレート 1 2 部
過酸化ベンゾイル 1. 5 部

参考例 2

＜ベースコート用塗料組成物の製造＞表 1 に示した組成の各成分をステンレス容器に入れ十分に攪拌した後、表 2 に示した希釈用混合溶剤で粘度を調整してベースコート塗料 B-1 ～ B-3 を調製した。

【0 0 3 3】

【表 1】

ベースコート用塗料No.	B-1	B-2	B-3
アクリル樹脂ワニス（D）（部）	1 0 0	1 0 0	1 0 0
ユーバン 2 0 S E - 6 0 * ¹ （部）	2 0. 8	3 3. 3	0
サイメル 2 3 5 * ²	0	0	2 1. 4
アルペースト 1 7 0 0 N L * ³ （部）	1 2. 5	0	1 2. 5
ルピクロン 5 0 0 R G * ⁴ （部）	0	1 4	0
希釈用溶剤* ⁶ （種類）	（1）	（2）	（1）
粘度（秒）* ⁵	1 3	1 6	1 3

*1) ブチルエーテル化メラミン樹脂（三井東圧化学（株）製）不揮発分 6 0 %

*2) メチルブチル混合エーテル化メラミン樹脂（三井サイアナミド（株）製）不揮発分 1 0 0 %

*3) アルミニウムペースト（東洋アルミニウム（株）製）

*4) 赤色顔料（東ソー（株）製）

*5) 混合溶剤（1）および（2）の組成は表 2 に示される通りである。

*6) フォードカップ No4 を用い、2 0 °C で測定した。

【0 0 3 4】

【表 2】

	（1）（%）	（2）（%）
トルエン	4 0	2 0
ソルベッソ # 1 5 0 * ¹	2 0	4 5
セルロソルブアセテート	0	2 0
酢酸エチル	4 0	1 5

*1) 商標、エッソ社製芳香族石油誘導体。

合成例 1 ～ 7

攪拌機、温度制御装置およびコンデンサーが配設された容器に、ソルベッソ # 1 0 0（商標、エッソ社製芳香族石油誘導体）を表 3 に記載の量仕込み、攪拌しながら加熱して 1 2 0 °C まで温度を上昇させた。次いで表 3 に記載したモノマー混合物 1 0 0 部にアゾイソブチロニトリル 2 部および n-ブチルオキシイソプロピルカーボネート 4 部を添加した混合物を 3 時間で滴下した。次いで、この混合物にアゾイソブチロニトリル 0. 1 部ずつ 3 0 分間隔で 4 回添加した。反応混合物を 1 2 0 °C で更に 2 時間攪拌しながら重合添加率を上昇させた後、n-ブタノールを表 3 の量添加して重合を完了した。このようにして、P-1 ～ P-7 の 7 種のアクリル系共重合体を得た。

【0 0 3 5】得られたアクリル系共重合体溶液の粘度、不揮発分含有量および共重合体の酸価、水酸基価を併せて表 3 に示した。

【0 0 3 6】

【表 3】

表 3

アクリル系共重合体		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
単 量 体 組 成	シクロヘキシルメタクリレート フェニルアクリレート イソボルニルメタクリレート 1-アダマンチルメタクリレート	20	10	30	10	30		20
	2-ヒドロキシエチルアクリレートへの ε-カプロラクトン1モル付加物	30			40		50	
	2-ヒドロキシエチルメタクリレートへの ε-カプロラクトン2モル付加物		15			20		
	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート へのプロピレンオキシド4モル付加物			15				
	スチレン ビニルトルエン	15	20	5	22	15	20	15
	2-エチルヘキシルメタクリレート トリデシルアクリレート ステアシルメタクリレート	10	20	19	15	10	16	20
	メタクリル酸	2	2	1	3	0.5	4	2
	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 2-ヒドロキシエチルアクリレート	23	20	15	10	10	10	30
	メチルメタクリレート エチルメタクリレート		13	5		14.5		13
	溶剤	n-ブタノール (部) ソルベッソ#100 (部)	6.7 59.9	6.7 59.9	6.7 59.9	6.7 59.9	6.7 59.9	6.7 59.9
重 合 開 始 剤 (部)	アビスイソブチロニトリル	2	3	3	1.5	2	2	1
	ト-ブチルパーオキシイソ プロピルカーボネート	4		7		2	6	1
樹 脂 溶 液 特 性	ガードナー粘度 ^{*1}	Y	Z	P	Z,	X	W	Z,
	不揮発分 (重量%)	60	60	60	60	60	60	60
アクリル系共重合体の特性								
酸 価 (mgKOH/g、固形分換算)		13.0	13.0	6.5	19.5	3.3	26	13
水酸基価 (mgKOH/g、固形分換算)		162	120	81	146	70	170	116
重量平均分子量 ^{*2}		8千	11千	6千	18千	10千	7千	14千

*1) ガードナー・ホルト粘度計を用い、25℃で測定。

*2) ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにより測定し、ポリスチレンを基準とした値で示す。

参考例 3

<3コート・2ベーク塗装に用いる第1クリヤーコート用塗料組成物の製造>攪拌機、温度制御装置およびコンデンサーが配設された容器に、n-ブタノール20部とソルベッソ#100を80部とを仕込んだ。容器の内容物を攪拌しながら120℃まで温度を上昇させた。次の

でこの溶剤混合物中に表4記載のモノマーおよび重合開始剤の混合物を4時間かけて滴下し、更に同温度で2時間攪拌しながら重合添加率を上昇させた後、降温して重合を完了した。得られた共重合体の重量平均分子量は1

40 5,000で、このアクリル系共重合体溶液を用いて表4記載の添加物と混合し、第1クリヤーコート用塗料組成物を調製した。

【0037】

【表4】

表 4

第 1 クリヤーコート用塗料		C - 1
単量体 (部)	スチレン	1 5
	メチルメタクリレート	2 0
	2 - エチルヘキシルアクリレート	2 7
	2 - ヒドロキシルブチルアクリレート	3 5
	メタクリル酸	3
溶 剤 (部)	n - ブタノール	2 0
	ソルベッソ # 1 0 0	8 0
重合開始剤 (部)		アゾビスイソブチロニトリル
樹脂溶液特性		ガードナー粘度 ^{*1} 不揮発分 (重量%)
アクリル系 共重合体の 特性		酸 価 (mgKOH/g、固形分換算) 水酸基価 (mgKOH/g、固形分換算) 重量平均分子量 ^{*2}
第 1 クリヤー コート用塗料 組成	アクリル系共重合体溶液 (部)	
	ユーバン 2 0 S E - 6 0 (部)	
	モダフロー (部)	
	希釈用溶剤	ソルベッソ # 1 0 0
	組成 (%)	ソルベッソ # 1 5 0
塗料の粘度 (秒、No. 4 フォードカップ、20℃)		2 7

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3

合成例 1 ~ 7 で得たアクリル系共重合体溶液、アミノ樹脂およびその他の添加剤を表 5 で示される割合で混合し熱硬化被覆用組成物を調製した。この熱硬化被覆用組成物を用いて以下の塗装試験を実施した。

【0038】リン酸亜鉛処理した鋼板 (30cm×45cm) に、自動車用カチオン系電着塗料を塗装し、180℃で30分焼き付けた。次いでアルキッド樹脂とアミノ樹脂とからなる中塗り塗料を塗装した後160℃で30分焼き付けた後、塗膜をサンディングし、水研し、乾燥させた。

【0039】実施例 1 ~ 3 および比較例 1 では、この中塗り塗膜上に参考例 2 で製造したベースコート用塗料を乾燥膜厚が20μmになるようにスプレー塗装し3分間放置した後、表 3 に示した熱硬化被覆用組成物 (クリヤーコート用塗料) を表 5 に示した組み合わせでウェットオンウェット方式で乾燥膜厚が30μmになるように重

ね塗りした。未乾燥の重ね塗り塗膜を室温で放置後、140℃の熱風乾燥機で25分間焼付けて硬化塗膜を形成した。

【0040】実施例 4、5 および比較例 2 では、中塗り塗膜上にベースコート用塗料を乾燥膜厚が20μmになるようにスプレー塗装し3分間放置した後、参考例 3 で製造したクリヤーコート用塗料を表 5 に示した組み合わせでウェットオンウェット方式で乾燥膜厚が30μmになるように重ね塗りし、140℃で25分間焼付け硬化塗膜を形成した。次いで表 3 に示した熱硬化被覆用組成物 (クリヤーコート用塗料) を乾燥膜厚が30μmになるように重ね塗りし、140℃で25分間焼付け硬化塗膜を形成した。

【0041】実施例 6 および比較例 3 では、ベースコート用塗料を塗装せずに、中塗り塗膜上に白色の熱硬化被覆用組成物を乾燥膜厚が30μmとなるように塗装し、1コート・1ベークで塗膜を形成した。

【0042】得られた塗膜の外観および性能の評価結果を表6に示した。硬化塗膜のメタリック感または色むら、耐ガソリン性、耐酸性、耐温水性および耐候性の評価は下記の基準によった。

表示級 評価
4 非常に良好

3 良好
2 不良
1 極めて不良

【0043】

【表5】

表 5

		実 施 例						比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
塗料配合部	アクリル系重合体(A)溶液(部)	P-1 100	P-2 100	P-3 100	P-4 100	P-5 100	P-2 100	P-6 100	P-7 100	P-7 100
	ユーバン20SE	40	—	50	—	—	40	40	—	40
	サイメル235	—	30	—	20	20	—	—	30	—
	モダフロー ^{*1}	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	DDBSA ^{*2}	—	1.4	—	1.3	1.3	—	—	1.4	—
	CR-95 ^{*3}	—	—	—	—	—	80	—	—	80
希釈剤(部)	ソルベッソ#100	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	ソルベッソ#150	50	50	50	50	50	50	50	50	50
塗料の希釈粘度 ^{*4}		27	27	27	27	27	20	27	27	20

*1) 表面調整剤 (モンサント社製)

*2) ドデシルベンゼンスルホン酸

*3) 酸化チタン (塩素化法、石原産業(株)製)

*4) フォードカップNo4 を用い、20℃で測定した。

【0044】

30 【表6】

表 6

	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
ベースコート用塗料	B-1	B-3	B-2	B-1	B-1	—	B-1	B-1	—
第1クリアーコート用塗料	—	—	—	C-1	C-1	—	—	C-1	—
塗装方式*1	2-1	2-1	2-1	3-2	3-2	1-1	2-1	3-2	1-1
メタリック感または色むら*2	4	4	4	4	4	4	2	3	2
光沢*3	96	98	97	98	97	90	90	85	75
鮮映性*4	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.6	0.5	0.4
鉛筆硬度*5	H	H	H	H	H	3H	H	H	3H
耐酸性*6	4	4	4	4	4	4	2	3	3
耐温水性*7	4	4	4	4	4	4	3	1	1
耐候性*8	4	4	4	4	4	4	3	1	1
耐擦傷性*9	4	4	4	4	4	4	3	1	1

*1) 1-1: 1コート1ベーク方式 2-1: 2コート1ベーク方式

3-2: 3コート2ベーク方式

*2) 目視判定 (但し、実施例6および比較例3ではツヤ感を判定)

*3) 60°G: スガ試験機(株)製デジタル変角光沢計UGV-4Dを用いて測定。

*4) PGD値: 東京光電(株)製の携帯鮮明度光沢計を用いて測定。

*5) ユニ(三菱鉛筆(株)製)を使用。

*6) 10%硫酸水溶液をスポットで垂らし、室温で24時間浸漬後、外観を目視で判定。

*7) 50℃の温水に10日間浸漬後、外観を目視で判定。

*8) サンシャインウエザーオメーター1000時間後、50℃、98%RHで耐湿試験240時間後外観を目視で判定。比較例2ではクラックが発生していた。

*8) 摩擦堅牢度試験機(大栄科学精器(株)製)を用い、塗面と接触する箇所にガーゼを当てて荷重1kgで10往復摩擦試験を行ない、傷跡を目視により判定。

【0045】表6から明らかなように、本発明の熱硬化被覆用組成物を用いた場合(実施例1~6)には全て満足できる外観および塗膜性能を有する塗膜が形成できたが、比較例で使用した熱硬化被覆用組成物を用いて得た塗膜では、その美粧性、すなわちメタリック感または色むら、光沢、鮮映性、耐酸性および耐擦傷性などにおいて不満足なものであった。

【0046】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本発明の熱硬化被覆用組成物を用いることにより、優れた美粧性、十分な塗膜性能、耐久性を有する塗膜が得られる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

C09D 133/14

識別記号

P F Y

庁内整理番号

7921-4 J

F I

技術表示箇所

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**